

## ACTINIC-RADIATION-CURING COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

Patent number: JP9012615

Publication date: 1997-01-14

Inventor: ABE TETSUYA; YOSHIOKA RITSUKO; YOKOSHIMA MINORU

Applicant: NIPPON KAYAKU CO LTD

Classification:

- International: C08F2/50

- european:

Application number: JP19950185087 19950629

Priority number(s):

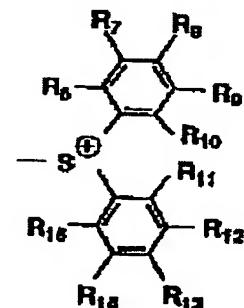
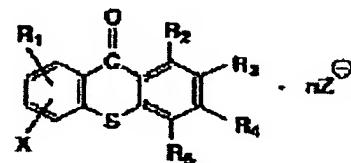
Also published as:

JP9012615 (

## Abstract of JP9012615

**PURPOSE:** To obtain an actinic-radiation-curing composition desirable for stereolithography by mixing an ethylenically unsaturated compound with a cationically polymerizable substance and a sulfonium salt of a specified structure.

**CONSTITUTION:** An ethylenically unsaturated compound (A) is mixed with a cationically polymerizable substance (B) and a photopolymerization initiator comprising a sulfonium salt (C) of formula I [wherein R1 to R5 are each H, OH, a 1-15C aliphatic group, a halogen, group of formula II or the like; (n) is 1-4; Z is a group of the formula: MQp or MQp-1 (OH) (wherein M is P, B, As or the like; Q is a halogen; and (p) is 4-6); and X is a group of formula II (wherein R<6> to R15 are each H, a halogen, an alkoxy, phenyl or the like)] to obtain an actinic-radiation-curing composition. This initiator is applicable to both cationic polymerization and radical polymerization and is suited as an optical shaping composition. The component A is, for example, a hydroxylalkyl (meth)acrylate, and the component B is, for example, an epoxy resin or styrene. The component C is obtained by condensing a thioxanthone compound with a diphenyl sulfoxide compound.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12615

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

|                            |             |                              |               |
|----------------------------|-------------|------------------------------|---------------|
| (51)Int.Cl.<br>C 08 F 2/50 | 識別記号<br>MDN | 府内整理番号<br>F I<br>C 08 F 2/50 | 技術表示箇所<br>MDN |
|----------------------------|-------------|------------------------------|---------------|

審査請求 未請求 請求項の数 2 FD (全 9 頁)

|                            |   |
|----------------------------|---|
| (21)出願番号<br>特願平7-185087    | (71)出願人<br>000004086<br>日本化薬株式会社<br>東京都千代田区富士見1丁目11番2号  |
| (22)出願日<br>平成7年(1995)6月29日 | (72)発明者<br>安倍 哲也<br>埼玉県与野市上落合1090<br>(72)発明者<br>吉岡 律子<br>埼玉県北葛飾郡栗橋町伊坂1691-10<br>(72)発明者<br>横島 実<br>茨城県取手市井野2291 |

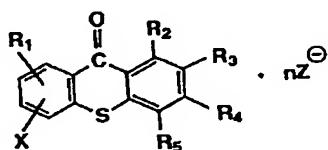
(54)【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】ラジカル重合開始能力とカチオン重合開始能力とを合せ持つ特定のスルホニウム塩を重合開始剤として用いることにより、硬化性に優れ、硬化物は、歪みがなく、機械的強度、造形精度等の優れた物性を得ることができるエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供。

【構成】エチレン性不飽和基含有化合物(A)とカチオン重合性物質(B)と式で示されるスルホニウム塩からなる光

【化1】

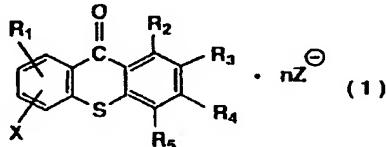


重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

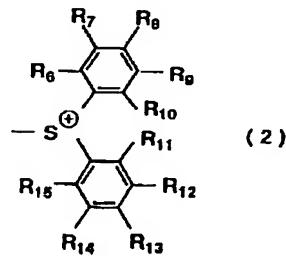
【請求項1】エチレン性不飽和基含有化合物(A)とカチオン重合性物質(B)と式(1)

## 【化1】



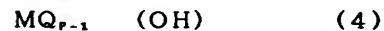
(式中、Xは式(2)で示される基)

## 【化2】



(式中R<sub>1</sub>、R<sub>11</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基あるいはアリル基を有しても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、のいずれかから選択された基である。)

R<sub>1</sub>、R<sub>11</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、エステル基、フェニル基および式(2)で示される基から選択された基であり、nは1~4、Zは式(3)または式(4)



(式中、Mは、リン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4~6の整数である。)で示される。)で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】請求項1記載の組成物の硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)とカチオン重合性物質(B)と特定の構造を有するスルホニウム塩からなる光重合開始剤(C)を含有してなるエネルギー線の照射により重合が可能なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。更にくわしくは、エネルギー線硬化型の光学的造形用樹脂組成物に適するエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、鋳型製作時に必要とされる製品形状に対応する模型、あるいは切削加工の倣い制御又は形彫放電加工電極用の模型の製作は、手加工により、あるいはNCフライス盤等を用いたNC切削加工により行われていた。しかしながら、手加工による場合は、多くの手間と熟練とを要するという問題があり、NC切削加工による場合は、刃物刃先形状変更のための交換や摩耗等を考慮した、複雑な工作プログラムを作る必要があると共に、加工面に生じた段を除くために、更に仕上げ加工を必要とする場合があるという問題がある。最近、これらの問題点を解消し、鋳型製作用、倣い加工用、形彫放電加工用の複雑な模型や種々の定形物を光学的造形法により創成手法に関する技術開発が行なわれてきている。この光学的造形用樹脂としては、エネルギー線による感度が優れることと、エネルギー線による硬化の解像度が良いこと、低粘度であること、硬化時の体積収縮率が小さいこと、硬化物の機械強度が優れること、自己接着性が良いこと、酸素雰囲気下での硬化特性が良いことなど、種々の特性が要求されており、例えば、特開平2-80423号公報には、エネルギー線硬化性、カチオン重合性有機物質、エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、エネルギー線硬化性ラジカル重合性有機物質及びエネルギー線感受性ラジカル重合開始剤からなる光学造形用樹脂組成物が提案されている。

## 【0003】

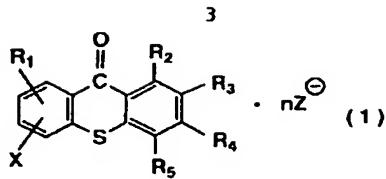
【発明が解決しようとする課題】従来、上記の特開平2-80423号公報のよう様にカチオン重合性有機物質とラジカル重合性有機物質を併用する場合、カチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤を併用する事が一般に行なわれている事であるが、2種類の重合開始剤の選択の問題や組成物の価格が高くなる等が問題となっている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、チオキサントン系化合物に特定のスルホニウム塩基を導入してなる光重合開始剤を用いることにより、カチオン重合開始剤とラジカル重合開始剤を併用することがなくてもエネルギー線(例えば、紫外線等)を照射することにより硬化性の良好なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供することに成功した。すなわち、本発明は、エチレン性不飽和基含有化合物(A)とカチオン重合性物質(B)と式(1)

## 【0005】

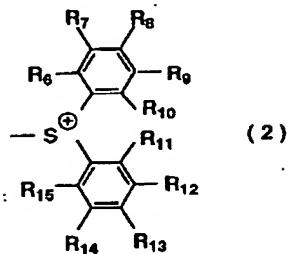
## 【化3】



【0006】(式中、Xは式(2)で示される基

【0007】

【化4】



【0008】(式中R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の構造中に、水酸基、エーテル基、エステル基、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、あるいはアリル基を有しても良い脂肪族基、フェニル基、フェノキシ基、チオフェノキシ基、のいずれから選択された基である。)

R<sub>1</sub>～R<sub>15</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>の脂肪族基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、フェニル基、及び式(2)で示される基から選択された基であり、nは1～4、Zは式(3)または式(4)

【0009】MQ<sub>n</sub> (3)

MQ<sub>P-1</sub> (OH) (4)

【0010】(式中、Mはリン原子、ホウ素原子、ヒ素原子またはアンチモン原子であり、Qはハロゲン原子であり、Pは4～6の整数である。)で示される。)で示されるスルホニウム塩からなる光重合開始剤(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【0011】本発明で用いるエチレン性不飽和基含有化合物(A)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(2-ヒドロキシ)ブチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類;エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロビレングリコールなどのグリコールのモノまたはジ(メタ)アクリレート類;N,N-ジメチル(メタ)アクリラミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類;N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類;ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリベンタエリスリトール、トリスヒドロキ

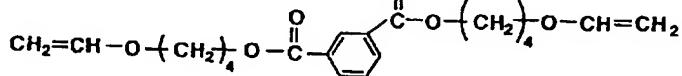
シエチルイソシアヌレートなどの多価アルコールまたは、これ等のエチレンオキサイドあるいはブロビレンオキサイドの付加物の多価(メタ)アクリレート類;フェノキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートおよび、これ等のフェノール類のエチレンオキサイドあるいはブロビレンオキサイド付加物などの(メタ)アクリレート類;グリセリンジグリシルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシルエーテル、トリグリシルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート類;およびメラミン(メタ)アクリレート等の反応性单量体、

【0012】エポキシ樹脂(例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、上記エポキシ(メタ)アクリレートに多塩基性無水物(例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)を反応させたカルボン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、ポリオール成分(例えば、エチレングリコール、ブロビレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ヘンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、1,4-ジメチロールベンゼン、トリメチロールブロパン、ベンタエリスリトール等)と酸成分(例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の2塩基酸あるいは、2塩基酸無水物等)の反応物であるポリエステルポリオールの(メタ)アクリル酸エステルあるいは、ポリオール(例えば、エチレングリコール、ネルベンチルグリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール等)と有機ポリイソシアネート(例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等)と水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)の反応物であるウレタン(メタ)アクリレート等の反応性オリゴマー等を挙げることができる。本発明で用いるカチオン重合性物質(B)としては、例えば、エポキシ樹脂、スチレン、ビニルエーテル等のカチオン重合性ビニル化合物、更にはスピロオルソエステル、ビシクロオルソエステル、スピロオルソカーボナートのような環状エーテル類が挙げられる。エポキシ樹脂として

40  
30  
40  
50  
40  
50

は、従来、公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、更にはエポキシド単量体類、エビサルファイド単量体類が挙げられる。ここで、芳香族エポキシ樹脂として例示すれば、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールまたはそのアルキレンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであって、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール化合物またはビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド（例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等）付加体とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル類、ノボラック型エポキシ樹脂類（例えば、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂等）、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等が挙げられる。また、脂環式エポキシ樹脂として、具体的な例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ）シクロヘキサンノンメタージオキサン、ビス（2, 3-エポキシシクロベンチル）エーテル、EHPE-3150（ダイセル化学工業株式会社製、脂環式エポキシ樹脂、軟化点71°C）等が挙げられる。

【0013】更に脂肪族エポキシ樹脂の例としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例とし\*

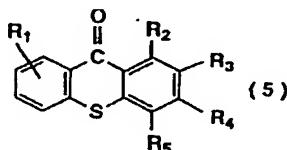


【0018】等が挙げられる。また、これらカチオン重合性有機材料は単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0019】本発明で用いる一般式（1）で表されるスルホニウム塩としては、例えば一般式（5）で表されるチオキサントン系化合物

【0020】

【化7】



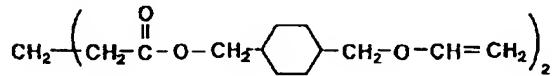
【0021】（式中、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ水素原子、水酸基、C<sub>1</sub>～C<sub>11</sub>の脂肪族基、ハロゲン原子、二トロ基、アルコキシ基、エステル基、フェニル基から選

\* ては、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ブロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド）を付加することにより得られるポリエーテルポリオールのポリグリシジルエーテルが挙げられる。更にエポキシド単量体類の例としては、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0014】カチオン重合体ビニル化合物としては、例えば、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、

【0015】

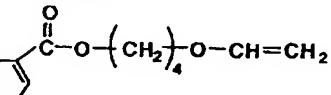
【化5】



【0016】及び

【0017】

【化6】

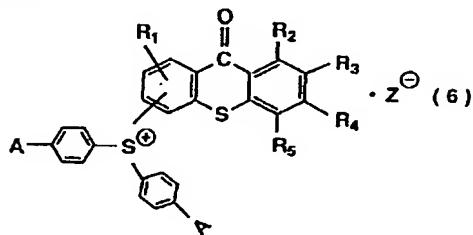


択された基である。）と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物を公知のスルホニウム塩の生成反応を利用する方法（以下1）法という）、2）相当する置換及び非置換のスルホニウム塩をあらかじめ合成し、その後、置換基を変換、導入する方法（以下2）法という）のいずれかにより合成することができる。先ず1）法を具体的に説明すると式（5）で表されるチオキサントン系化合物（具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-ブロポキシチオキサントン、2-ヒドロキシ-3, 4-ジメチルチオキサントン、1-メトキシチオキサントン、2-メトキシチオキサントン、3-メトキシチオキサントン、4-メトキシチオキサントン、1-メチル-4-ヒドロキシチオキサントン、1-メチル-4-クロロチオキサントン、1, 2-ジメチル-4-クロロチオキサ

ントン、1, 3-ジメチル-4-クロロチオキサントン、2, 3, 4-トリメチルチオキサントン、3-ニトロチオキサントン、3-エトキシチオキサントン、1, 3, 4-トリメチル-2-オキシカルボニルメチルチオキサントン、2-オキシカルボニルメチル-4-メチルチオキサントン、2-フェニルチオキサントン、1-カルボニルオキシメチルチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-ニトロチオキサントン、1-カルボニルオキシエチル-3-エトキシチオキサントン等を挙げることができる。)と置換または非置換ジフェニルスルホキシド化合物(例えば、ジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、2, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 2'-ジフルオロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジプロムジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホキシド、2, 2', 4, 4-テトラクロロジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジエチルジフェニルスルホキシド、4-メチルチオジフェニルスルホキシド、4-フェニルチオジフェニルスルホキシド等)の公知の方法、例えば脱水剤(例えば、五酸リン、濃硫酸、無水酢酸等)中で、常温~100°Cで縮合反応を行ない、次いで、これらの反応液を式(3)又は(4)(例えば、NaSbF<sub>6</sub>、NaPF<sub>6</sub>、NaAsF<sub>6</sub>、NaBF<sub>4</sub>、NaSbF<sub>6</sub>OH、K<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>、KPF<sub>6</sub>、KAsF<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>OH等)の水溶液に滴下し、スルホニウム塩を得ることができる。

【0022】2)法を具体的に説明すると、1)法で合成したスルホニウム塩、例えば式(6)

【0023】  
【化8】

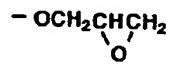


【0024】(但し、式中、R<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>は、式(5)中のR<sub>1</sub>~R<sub>5</sub>と同一で、Aはハロゲン原子、Zは前記式

(3)または式(4)で示される。)で示される化合物等の公知の方法、例えば、塩基性化合物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等)の存在下、大過剰のモノ又ポリアルコール類(例えば、メタノール、エタノール、カルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、グリシドール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、アリルアルコール等)を室温~150°Cで、必要に応じて、ジメチルスルホキシド等の有機溶剤の存在下反応させることにより、前記ハライド化合物のハライド部が例えば、

【0025】

【化9】



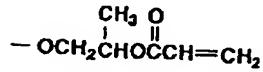
【0026】

【化10】



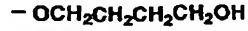
【0027】

【化11】



【0028】

【化12】



【0029】等の置換基に変換されたスルホニウム塩を得ることができる。一般式(1)で示される化合物の代表例としては次表1、表2の化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

【表1】

| No. | $R_1 \sim R_6$  | $Z \odot$     | n | X   |  |
|-----|---|---------------|---|---|--|
|     |   |               |   | $R_6 \sim R_{15}$   |  |
| 1   | $R_1, R_2, R_3 = H$<br>$R_3, R_5 = C_2H_5$                | $PF_6 \odot$  | 1 | $R_6, R_{12} = F$<br>$R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$                      |  |
| 2   | $R_1 = X, R_2, R_3 = H$<br>$R_3, R_5 = C_2H_5$            | $SbF_6 \odot$ | 2 | $R_6 \sim R_{15} = H$   |  |
| 3   | $R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$<br>$R_1, R_2, R_4, R_5 = H$       | $SbF_6 \odot$ | 1 | $R_6, R_{15} = F$<br>$R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$                      |  |
| 4   | $R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$<br>$R_1, R_2, R_4, R_5 = H$       | $PF_6 \odot$  | 1 | $R_7, R_{14} = -OCH_2CH_2O$<br>$R_6, R_8 \sim R_{15}, R_{15} = H$                         |  |
| 5   | $R_3 = (CH_2)_{11}CH_3$<br>$R_1, R_2, R_4, R_5 = H$       | $SbF_6 \odot$ | 1 | $R_6 \sim R_{15} = H$   |  |
| 6   | $R_3 = Cl$<br>$R_1, R_2, R_4, R_6 = H$                    | $SbF_6 \odot$ | 1 | $R_6, R_{15} = OCH_3$<br>$R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$                  |  |
| 7   | $R_1, R_3 = X$<br>$R_5 = -CH_2(CH_3)_2$<br>$R_2, R_4 = H$ | $SbF_6 \odot$ | 3 | $R_6 \sim R_{15} = H$   |  |
| 8   | $R_1, R_2, R_4 = H$<br>$R_2 = Cl, R_5 = OC_2H_5$          | $PF_6 \odot$  | 1 | $R_6 \sim R_{15} = H$   |  |
| 9   | $R_1, R_2, R_4 = H$<br>$R_2 = Cl, R_5 = OC_2H_5$          | $PF_6 \odot$  | 1 | $R_6, R_{15} = OCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$<br>$R_6, R_7, R_9 \sim R_{12}, R_{14}, R_{15} = H$ |  |

[0031]

[表2]

| No. | $R_1 \sim R_5$   | $Z^\ominus$     | n | X   |  |
|-----|--|-----------------|---|---|--|
|     |  |                 |   | $R_6 \sim R_{15}$   |  |
| 10  | $R_1 = X$ , $R_2, R_4 = H$<br>$R_1 = Cl$ , $R_2 = OC, H$ ,       | $SbF_6 \ominus$ | 2 | $R_6, R_{13} = Cl$<br>$R_6, R_7, R_8 \sim R_{12}$ , $R_{14}, R_{15} = H$          |  |
| 11  | $R_1, R_4 = H$<br>$R_2, R_3 = CH_3$ ,<br>$R_5 = Cl$              | $PF_6 \ominus$  | 1 | $R_6, R_{13} = OCH_2CH_2OH$<br>$R_6, R_7, R_8 \sim R_{12}$ , $R_{14}, R_{15} = H$ |  |
| 12  | $R_1, R_4 = H$<br>$R_2, R_3 = CH_3$ ,<br>$R_5 = Cl$              | $SbF_6 \ominus$ | 1 | $R_6, R_{13} = CH_3$<br>$R_6, R_7, R_8 \sim R_{12}$ , $R_{14}, R_{15} = H$        |  |
| 13  | $R_1, R_4 = H$<br>$R_2, R_3 = CH_3$ ,<br>$O$<br>$R_5 = OCC_2H_5$ | $PF_6 \ominus$  | 1 | $R_6, R_{13} = Br$<br>$R_6, R_7, R_8 \sim R_{12}$ , $R_{14}, R_{15} = H$          |  |
| 14  | $R_1, R_4 = H$<br>$R_2, R_3 = CH_3$ ,<br>$O$<br>$R_5 = OCC_2H_5$ | $SbF_6 \ominus$ | 1 | $R_6, R_{13} = F$<br>$R_6, R_7 \sim R_{12}$ , $R_{14}, R_{15} = H$                |  |
| 15  | $R_1, R_2, R_5 = H$<br>$R_3 = COOC_2H_5$ ,<br>$R_4 = OC_2H_5$    | $SbF_6 \ominus$ | 1 | $R_6 \sim R_{13} = H$   |  |

本発明の硬化性組成物の各成分の使用割合は、エチレン性不飽和基含有化合物（A）は、5～80重量%が好ましく、特に好ましくは、10～60重量%であり、カチオン重合性物質（B）は、5～95重量%が好ましく、特に好ましくは、40～90重量%であり、光重合開始剤（C）は、0.1～10重量%が好ましく、特に好ましくは、1～5重量%である。

【0032】本発明の硬化性組成物は、混合、溶解あるいは混練等の方法により調製することができる。

【0033】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、熱感受性カチオン及び／又はラジカル重合開始剤；顔料、染料等の着色剤；消泡剤、レベリング剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、光安定剤等の各種樹脂添加剤；シリカ、ガラス粉、セラミック粉、金属粉等の充填剤；改質用樹脂などを適量配合して使用することができる。本発明組成物を硬化する際に使用する活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、放射線、あるいは高周波等を用いることができる。これらのうちでも、1800～5000Åの波長を有する紫外線が経済的に好ましく、その光源としては、紫外線レーザー、水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ、アルカリ金属ランプ等が使用できる。等に好ましい光源としては、レーザー光源であり、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮し、良好な集光性を利用して、造形精度を向上させることが可能

である。

【0034】本発明組成物は、活性エネルギー線によるカチオン重合反応及びラジカル重合反応により硬化が進むため、使用するエチレン性不飽和基含有化合物（A）及びカチオン重合性物質（B）の種類によっては、活性エネルギー線照射時、該樹脂組成物を、例えば30～100°C程度に加熱することにより、架橋硬化反応を効果的に促進することもできるし、更に、エネルギー線照射して、得られた造形物を例えば40～100°Cの温度に加熱処理又は水銀ランプなどで、UV照射処理をすることで、より機械強度の優れた造形物を得ることができる。

【0035】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、光学的造形用組成物に適しており、設計の途中で外観デザインを審査するためのモデル、部品相互の組み合せの不都合をチェックするためのモデル、鋳型を製作するための木型、金型を製作するための倣い加工用モデルなど、幅広い用途に利用することができる。具体的な適用分野としては、自動車、電子・電気部品、家具、建築構造物、玩具、容器類、鋳物、人形等各種曲面体のモデルや加工用が挙げられる。

【0036】本発明組成物は、光学的造形用途以外にも、例えば、印刷インキ、塗料、レジスト、液レジ、接着剤、レンズ類、注型物等に好適に用いられる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の部は、重量部である。

【0038】(式(1))で表されるスルホニウム塩の合成例)

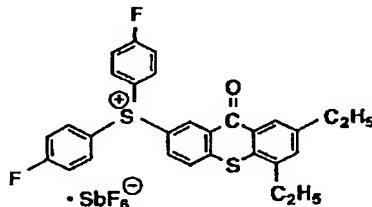
合成例1. 2. 4-ジエチルチオキサントン38. 4  
部、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホキシド2  
3. 8部、無水酢酸100部及びメタンスルホン酸39\*

| 元素    | 実測値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-------|----------|----------|
| 炭素    | 48.10    | 48.02    |
| 水素    | 3.25     | 3.20     |
| イオウ   | 8.89     | 8.84     |
| アンチモン | 16.71    | 16.78    |
| フッ素   | 20.99    | 20.95    |

この製造方法に基づいて、構造式

【0039】

【化13】



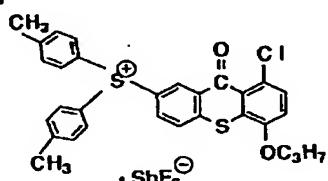
【0040】のスルホニウム塩を得た。

| 元素    | 実測値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-------|----------|----------|
| 炭素    | 47.84    | 47.80    |
| 水素    | 3.52     | 3.48     |
| イオウ   | 8.57     | 8.51     |
| アンチモン | 16.20    | 16.15    |
| フッ素   | 15.15    | 15.12    |
| 塩素    | 4.72     | 4.70     |

この製造方法に基づいて、構造式

【0042】

【化14】



【0043】のスルホニウム塩を得た。

| 元素  | 実測値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-----|----------|----------|
| 炭素  | 57.49    | 57.53    |
| 水素  | 3.99     | 3.96     |
| イオウ | 10.95    | 10.97    |
| リン  | 5.28     | 5.30     |
| フッ素 | 19.52    | 19.50    |

この製造方法に基づいて、構造式

【0044】

【化15】

\* 8部を仕込み、25°Cで攪拌しながら約8時間反応を行ない、次いで、この反応混合物をNaSbF<sub>6</sub>の水溶液619.9部(水582.8部にNaSbF<sub>6</sub>37.1部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチレンエーテルで洗浄した。黄色の固体が93.0部得られた。生成物の融点は81.1~87.9°Cで元素分析値は次のとおりであった。

※ 【0041】合成例2. 1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン6.1部、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホキシド46.1部、無水酢酸200部、及びメタンスルホン酸796部を仕込み、25°Cで約8時間反応させ、次いで反応混合物をNaSbF<sub>6</sub>の水溶液86.2.8部(水810.6部にNaSbF<sub>6</sub>を51.7部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチルエーテルで洗浄した。黄色の固体が135.6部得られた。生成物の融点は、105.2~111.0°Cで元素分析値は、次のとおりであった。

※ った。

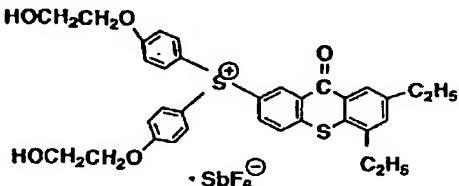
★合成例3. 2-イソプロピルチオキサントン50.8部、ジフェニルスルホキシド40.4部、無水酢酸200部及びメタンスルホン酸796部を仕込み、25°Cで約8時間反応させ、次いで反応混合物をNaPF<sub>6</sub>の水溶液560部(水526.4部にNaPF<sub>6</sub>33.6部を溶解したもの。)に少しずつ滴下し、析出した黄色の固体をろ過、水及びエチルエーテルで洗浄した。黄色の固体が105.1部得られた。生成物の融点は、79.40~85.7°Cで元素分析値は、次のとおりであった。

★

\*の生成物を得た。生成物の構造式は下記のものであり、元素分析の結果は計算値にほぼ一致した。

【0047】

【化16】



【0048】

| 元素    | 実測値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-------|----------|----------|
| 炭素    | 48.31    | 48.26    |
| 水素    | 4.10     | 4.05     |
| イオウ   | 8.07     | 8.05     |
| アンチモン | 15.30    | 15.29    |
| フッ素   | 14.33    | 14.31    |

【0045】のスルホニウム塩を得た。

【0046】合成例4. 合成例1で得た化合物40部、水酸化ナトリウム4.0部、エチレングリコール200部を仕込み、室温で24時間反応し、その後、水中に注10部を仕込み析出した黄色の固体をろ過し、乾燥し常温で固体\*

| 元素    | 実測値(重量%) | 計算値(重量%) |
|-------|----------|----------|
| 炭素    | 48.31    | 48.26    |
| 水素    | 4.10     | 4.05     |
| イオウ   | 8.07     | 8.05     |
| アンチモン | 15.30    | 15.29    |
| フッ素   | 14.33    | 14.31    |

実施例1. エチレン性不飽和基含有化合物(A)としてジベンタエリスリトールヘキサアクリレート15部、カチオン重合性物質(B)として3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート5.5部、ビスフェノールAジビニルエーテル30部及び光重合開始剤(C)として合成例1で得たスルホニウム塩3部を充分に溶解混合して、エネルギー線硬化性組成物を得た。組成物を入れる容器のせた三次元NC(数値制御)テーブル、ヘリウム・カドミウムレーザー(波長325nm)と、光学系及びパソコンコンピューターをメインとする制御部より構成されている光造形実験システムを用いて、この組成物から底面の直径12mm、高さ15mm、厚さ0.5mmの円錐を造形した。この造形物は歪みがなく、極めて造形精度が高く、かつ機械強度が優れたものであった。

【0049】実施例2. (A)成分として、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート20部、トリメチロールプロパントリアクリレート10部、(B)成分として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート4.5部、トリエチレングリコールジビニルエーテル2.5部及び光重合開始剤(C)として、合成例2で得たスルホニウム塩3部を溶解混合してエネルギー線硬化性組成物を得た。実施例1に示したレーザー光造形実験システムを用いて、つりがね状の造形物を作成したところ、この造形物は歪みがなく、極めて造形精度が高く、かつ機械強度の優れたものであった。

【0050】実施例3. (A)成分として、ビスフェノールAエポキシアクリレート15部、ベンタエリスリトールトリアクリレート2.5部、(B)成分として、ビスフェノールAジグリジルエーテル10部、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロ

ヘキサンカルボキシレート30部及び(C)成分として合成例1で得たスルホニウム塩2部、合成例3で得たスルホニウム塩1部を溶解・混合してエネルギー線硬化性組成物を得た。実施例1に示したレーザー光造形実験システムを用いて、この組成物を60°Cに加温しながらコップ状造形物を作成したところ、この造形物は歪みがなく、造形精度の優れたものが得られた。

【0051】実施例4. (B)成分として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート5.0部、トリメチロールプロパントリビニルエーテル30部、(A)成分として、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート20部及び

(C)成分として、合成例4で得たスルホニウム塩3部を溶解・混合してエネルギー線硬化性組成物を得た。実施例1に示したレーザー光造形実験システムを用いてつりがね状の造形物を作成したところ、歪みがなく、機械的強度、造形精度、表面平滑性の優れたものが得られた。各実施例の結果から明らかのように、本発明の組成物は、ラジカル重合開始剤とカチオン重合開始剤とを併用しなくても特定のチオキサントン系スルホニウム塩を用いることによりエチレン性不飽和基含有化合物とカチオン重合性物質を同時に光重合することができ硬化性に優れ、得られた硬化物は、歪みがなく、機械的強度、造形精度等が優れていることは明らかである。

【0052】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、エチレン性不飽和基含有化合物及びカチオン重合性物質からなるものであり、かつラジカル重合開始能力とカチオン重合開始能力を合せ持つ特定のスルホニウム塩を重合開始剤として用いることにより、硬化性に優れ、硬化物は、歪みがなく、機械的強度、造形精度等が優れた特に光造形用途に適した硬化物を得ることができる。